

Komplettaufbereitung von Gülle und Gärresten:

Verfahrensentwicklung unter Berücksichtigung regionaler Stoffstromkonzepte für Nähr- und Schadstoffe

Anhang C – Membranverfahren zur Feststoffabtrennung und Bewertung von ARG- und ARB-Reduktionspotential (DVGW-EBI)

KMU-innovativ

Vorfahrt für Spitzenforschung im Mittelstand

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Förderkennzeichen: 02WQ1516A-D Laufzeit: 01.08.2019 – 28.02.2023



Inhaltsverzeichnis

Bildverzeichnis	2
Tabellenverzeichnis	3
Abkürzungsverzeichnis	3
Anhang C Membranverfahren zur Feststoffabtrennung und Bewertung von ARG	-
und ARB-Reduktionspotential	4
C.1 Zusammenfassung	4
C.2 Einleitung	4
C.3 Material und Methoden	6
C.3.1 Probenahme von Gülle	6
C.3.1.1 Probenahmestelle Nr. 1 – Eisingen (Standort 1)	6
C.3.1.2 Probenahmestelle Nr. 2 – Neibsheim (Standort 2)	6
C.3.1.3 Probenahmestelle Nr. 3 – Hohenheim (Standort 3)	7
C.3.2 Charakterisierung der Gülle und Gärreste	7
C.3.3 Auslegung der MF- und NF-Membrananlage	9
C.3.3.1 Auslegung der MF-Membrananlage	9
C.3.3.2 Auslegung der NF-Membrananlage	11
C.3.4 Vakuumverdampfungsprozess	12
C.3.5 AB-Messverfahren	12
C.3.6 ARG-Messverfahren	13
C.3.7 Verwendete Anammox-Anlage	13
C.4 Ergebnisse und Diskussion	15
C.4.1 MF-Membranfiltration	15
C.4.2 MF-VE ARG-Entfernung	16
C.4.3 Nachbehandlung mit NF	19
C.4.3.1 NF AB-Entfernung	19
C.4.3.2 ARG-Entfernung	19
C.4.4 Bakterien-Entfernung	23
C.4.5 Anammox-Verfahren	23
C.4.6 Zusammenfassung des gesamten Prozessablaufs	24
C.5 Schlussfolgerung	25
C.6 Annex27	
C.7 Literatur	30
C.8 Veröffentlichungen	31



Bildverzeichnis

Bild C.1	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr.1 (Eisengen)	6
Bild C.2	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr.2 (Neibsheim)	7
Bild C.3	(A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr.3 (Hohenheim)	7
Bild C.4	(A) Probenahmestelle Standort 1, (B) Probenahme (C) Schweinestall	8
Bild C.5	 (A) Foto und (B) Fließbild der Membrananlage. (B1: Membran, B2: Arbeitstank, B3: Rückspültank, B4: Reinigungsmitteltank, LC: Füllstandkontrolle, TC: Temperatursensor, FC: Rotameter/Durchflussmessung, PC: Drucksensor) 	10
Bild C.6	 (A) Keramische Membranmodule mit 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,2 μm und (B) keramische Membranmodule mit 19 und 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,05 μm. Die Module sind jeweils 1 m lang 	11
Bild C.7	Dead-End-Filtrationssystemen	11
Bild C.8	Batch-Reaktor im Labormaßstab für Anammox-Experimente	13
Bild C.9	Unbehandelte Gülle (A) und 0,2 µm filtrierte partikelfreie Gülle (B)	15
Bild C.10	(A) Rückhalt und (B) Permeatfluss und Druck während der kontinuierlichen 0,2 μm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)	16
Bild C.11	Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 µl) in der Gülle der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen	18
Bild C.12	Rückhalt von Antibiotika in filtrierter Gülle (Standort 1). Nanofiltration mit den Membranen NF270, HC50 und NTR7450	19
Bild C.13	Gesamtzahl von gemessenen ARG in unbehandelter Gülle und Permeat aus der Nanofiltration (NF270). S1: Standort 1; S2: Standort 2; S3: Standort 3 (gemessen im Dezember 2020	20
Bild C.14	Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 μ I), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen in jeder Probenahmestelle (gemessen im Dezember 2020). Die Zonen (A), (B) und (D) sind an allen Probenahmestellen angereichert; (C), (E) und (F) sind	21
Bild C.15	Logarithmischer Retentionswert (LRV) der einzelnen ARGs von Schweinegülle- und Gärrestproben der Probenahmestellen 1, 2 und 3 (gemessen im Dezember 2020). Die Zonen (A), (B) und (D) waren in den Rohproben aller Probenahmestellen angereichert; (C), (E) und (F) waren in den Rohproben der Probenahmestellen 1 und 2 angereichert, nicht aber in der Gärrest-Rohprobe der Probenahmestellen 3; die Zonen I, II und III bezeichneten die absoluten ARG Kopienzahlen $\leq 10^3/100 \ \mu L$ in den Rohproben aller Probenahmestellen	22
Bild C.16	Bakterielle/taxonomische ARGs in Rohgülle (MF-Feed), MF-Konzentrat, MF- Permeat, VE-Konzentrat, VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022)	23
Bild C. 17	NH₄-N- und NO₂-N-Entfernung nach 48 Stunden aus (A) verdünnter Rohgülle von Probenahmestelle 1 und (B) verdünntem MF Permeat	24
Bild C.18	Normierte NH4-N-Konzentrationen (c/c0) aus (A) verdünnter Rohgülle von Probenahmestelle 1 und (B) verdünntem MF Permeat	24
Bild C.19	Zusammenfassung (A) der Phosphorrückhaltung durch eine keramische MF, (B) der Stickstoffrückhaltung durch die Kombination MF-VE und MF-NF und (C) der	



	Entfernung antimikrobieller Verunreinigungen durch MF-NF- Behandlungsverfahren	25
Bild C.20	Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 µI), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen in die Proben von ISAH und BIORESTEC (gemessen im Dezember 2022)	28
Bild C.21	Schematische Darstellung des gesamten Prozessablaufs	29

Tabellenverzeichnis

Tab. C.1	Eigenschaften von Schweinegülle und der Gärrest-Probe	9
Tab. C.2	Eigenschaften der MF-Filtrationsanlage	9
Tab. C.3	Eigenschaften der verwendeten NF-Membranen	. 12
Tab. C.4	Zusammensetzung der Modell-Lösung für Gülle	. 12
Tab. C.5	Zusammensetzung der Verdünnungen von Rohgülle	. 14
Tab. C.6	Zusammensetzung der Verdünnungen von Rohgülle	. 14
Tab. C.7	Anzahl der nachgewiesenen ARGs (mit Zuordnung zur Antibiotikaklasse) in der Gülle der Probenahmestelle Ort 1 bei verschiedenen Behandlungsschritten	. 16
Tab. C.8	Anzahl der nachgewiesenen ARGs in den Proben von BIORESTEC und ISAH	. 27
Tab. C.9	Codenummer der Proben von BIORESTEC und ISAH	. 27

Abkürzungsverzeichnis

AB	Antibiotika
ARG	Antibiotikaresistenzgene
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
СТ	Zyklusschwellenwert (engl. Cycle Threshold)
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. Dissolved Organic Carbon)
DSPM-DE	Donnan-sterische Porenmodell mit dielektrischem Ausschluss
IC	Ionenchromatographie
LC-MS/MS	Liquid-Chromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
NH4-N	Ammonium-Stickstoff
qPCR	Quantitative Polymerase-Kettenreaktion (engl. Polymerase Chain Reaction)
RO	Umkehrosmose (engl. Reverse Osmosis)
rRNA	Ribosomale Ribonukleinsäure
тс	Gesamtkohlenstoff (engl. Total Carbon)
TN	Gesamtstickstoff (engl. Total Nitrogen)
TSS	Gesamte suspendierte Feststoffe (engl. Total Suspended Solids)
UF	Ultrafiltration
VSS	Organische suspendierte Feststoffe (engl. Volatile Suspended Solids)

Im Bericht verwendete Formelzeichen sind im jeweiligen Kapitel erläutert und aufgeführt.

Anhang C Membranverfahren zur Feststoffabtrennung und Bewertung von ARG- und ARB-Reduktionspotential

C.1 Zusammenfassung

Die Tierhaltung in Deutschland produziert eine große Menge an Gülle, die aufgrund ihres hohen Nährstoffgehalts und ihres Potenzials zur Verschmutzung seit Jahrzehnten erhebliche Umweltprobleme verursacht. Darüber hinaus hat der übermäßige Einsatz von Antibiotika in der Human- und Veterinär-Medizin ebenfalls zur Verschmutzung mit antimikrobiellen Substanzen und zur Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Umwelt beigetragen.

Andererseits hat Gülle als Quelle essentieller Nährstoffe und für die Produktion von Biogas in der Landwirtschaft einen Wert. Membranfiltrationsprozesse wie Mikrofiltration und Ultrafiltration können nährstoffreiche, partikel- und pathogenfreie Ströme aus Schweinegülle mit vergleichsweise niedrigen Betriebs- und Wartungskosten erzeugen. Membranfiltrationsprozesse können auch Antibiotikaresistenzgene effektiv entfernen und das Abfallvolumen reduzieren, indem ein stickstoffreiches Konzentrat als Dünger erzeugt wird.

Im vorliegenden Bericht präsentieren wir die Effektivität der Mikrofiltration bei der Behandlung von Gülle, gefolgt von einer Nanofiltration. Ziel war es separate Ströme an Nährstoffen in reduzierten Volumina zu erzeugen und ein partikel- und pathogenfreies Produktwasser bereitzustellen.

Die keramischen und polymeren Mikrofiltrationsmembranen können die Feststoff- und Flüssigfraktionen von Gülle effektiv für die Nährstoffrückgewinnung und Volumenreduzierung um 50% trennen. Die eingesetzte keramische MF-Membran erzielte eine hohe Reduktion bei TSS (über 99%), während die Phosphat- und CSB-Retention über 80% lagen. Die Permeabilität der keramischen Cross-Flow-Membran stabilisiert sich nach drei Tagen Betrieb bei 30 L/h m²bar. Die Nachbehandlung von Mikrofiltrationspermeaten konzentrierte sich auf die Entfernung von Antibiotika, die je nach Art der verwendeten Membranen unterschiedliche Entfernungsgrade aufwiesen.

Der weit verbreitete Nachweis von Antibiotikaresistenzgenen in Schweinegülle- und Gärrestproben wurde durch die Kaskade Mikrofiltration/Nanofiltration wirksam um über 99% entfernt, obwohl einige spezifische Antibiotikaresistenzgene wie die Aminoglykosid-Resistenzgene niedrigere Entfernungsrate aufwiesen.

Die Kombination aus Mikrofiltration und Anammox hat vielversprechende Ergebnisse bei der Entfernung von Stickstoff aus Gülle gezeigt, wobei ein gelöster CSB um 450 mg/L O₂ die Bakterien hemmt. Der hier gezeigte gesamte Prozess hat das Potenzial, Volumen zu reduzieren und Nährstoffe für die Düngung zu trennen, während er gleichzeitig verhindert, dass Stickstoffverbindungen in die Umwelt gelangen.

C.2 Einleitung

Die Tierhaltung in Deutschland wirft aufgrund der großen Menge an Gülle, die dort produziert wird, Umweltbedenken auf. Die Gülle ist reich an Nährstoffen wie Stickstoff, Phosphor und Kalium, die bei unsachgemäßer Entsorgung die Umweltkompartimente (Wasser, Boden, Luft) gefährden. Diese Verschmutzung kann durch die Freisetzung von Ammoniak und Lachgas in die Atmosphäre und die Auslaugung von Nitrat ins Grundwasser auftreten, was zur Eutrophierung von Oberflächengewässern führt. Überschüssige Nährstoffe in der Gülle können auch toxische Algenblüten und Sauerstoffmangel in aquatischen Ökosystemen verursachen. Als Antwort auf dieses Problem hat die Europäische Union Leitlinien zur Regulierung des Grundwasserschutzes umgesetzt [1 - 6].

Zusätzlich hat der übermäßige Einsatz von Antibiotika in der Human- und Tiermedizin zur Verbreitung von Antibiotikaresistenzgenen (ARGs) in der Umwelt geführt, was eine bedeutende Herausforderung für die öffentliche Gesundheit darstellt. Die Gülle von Nutztieren ist eine bedeutende Quelle für antimikrobielle Verschmutzung und ein wesentlicher Beitrag zur Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen [7, 8].

Die Gülle hat jedoch aufgrund ihrer für Pflanzen essentiellen Nährstoffe und ihres Potenzials für die Produktion von Biogas immer noch einen hohen Wert in der Landwirtschaft. Es wurden mehrere Nährstoffrückgewinnungsverfahren aus Gülle entwickelt, darunter die Calciumphosphatfällung, Struvitfällung und Ammoniakstrippung. Diese Verfahren erfordern jedoch den Einsatz von Chemikalien und Energie. Konventionelle mechanische Verfahren wie Sedimentation, Zentrifugation und Druckfiltration sind ebenfalls begrenzt [9].

Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von Membranen, die nährstoffreiche, partikel- und pathogenfreie getrennte Ströme aus Schweinegülle mit vergleichsweise niedrigeren Betriebs- und Wartungskosten produzieren können. Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) sind zwei Membranverfahren, die feste Partikel bzw. gelöste Nährstoffe aus der Gülle abtrennen können. MF kann Partikel im Bereich von 0,1 bis 10 µm zurückhalten, während UF Partikel im Bereich von 5 bis 200 nm zurückhält. Daher eignet sich MF gut zur Entfernung von Partikel-bezogenen Nährstoffen wie P, während UF gelöste Nährstoffe wie N und K im Permeat sammeln kann [10].

Es lässt sich jedoch allein mit der MF-Technologie keine konzentrierte Nährstoffströmung produzieren, welche für die Nachfrage des Düngemittelmarktes notwendig wäre. Bisher wurden keine Studien zur Weiterbehandlung von MF-Permeaten mit einer bekannten Ammoniak-Vakuum-Evaporationstechnik durchgeführt. Diese energiesparende, vakuumgestützte Technik erzeugt ein reineres und konzentrierteres Produkt. Mit einem Stickstoffgehalt von 6% w/w kann die konzentrierte Ammoniumsulfatlösung zu einem Preis von € 0,35 pro kg⁻¹ N verkauft werden, was es zu einer profitablen und nachhaltigen Lösung für die Landwirtschaft macht [11].

Weiterhin sind Membranfiltrationsprozesse wie UF, Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (RO) wirksame ARG-Entfernungstechniken, die dazu beitragen können, den ARG-Eintrag in die Umwelt zu minimieren. Der Prozess entfernt dann nicht nur ARGs, sondern reduziert auch das Abfallvolumen und kann auch eine stickstoffreiche Konzentratströmung erzeugen, die als Dünger verwendet werden kann [5].

Die Ziele des DVGW-EBI im Rahmen des KompaGG-N-Projekts lauteten wie folgt:

- Auslegung und Betrieb der Mikrofiltrations-Membrananlage (MF) (AP2.1)
- Auswahl geeigneter Schweinemast-Bauernhöfe in Baden-Württemberg und Probenahme von Gülle (AP2.1)
- Charakterisierung der Gülleproben (AP2.1)
- Untersuchungen zur Behandlung von Gülle durch Anammox-Verfahren (AP 2.2).
- Erste Schritte zur Entwicklung der Messmethode zur Messung von Antibiotika in Gülle (AP3.6)
- Versuche mit der Kombination von MF und Nanofiltration NF zur Entfernung von ARGs aus Gülle (AP 3.6).
- Prüfung des Rückhalts relevanter ARGs/ Antibiotikaresistenter Bakterien (ARBs) in allen geplanten Behandlungsschritten (AP 3).
- Bereitstellung eines Instruments zur Optimierung der Prozesskette entsprechend der Bedürfnisse des Betreibers und der Region (AP 4).



C.3 Material und Methoden

C.3.1 Probenahme von Gülle

Proben von Schweinegülle wurden von drei verschiedenen Bauernhöfen in Baden-Württemberg gesammelt. Eine kurze Beschreibung der Probenahmestellen und des Betriebes der verschiedenen Schweinemastbetriebe ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

C.3.1.1 Probenahmestelle Nr. 1 – Eisingen (Standort 1)

Auf dem Bauernhof in Eisingen werden 150 bis 200 Tiere gehalten. Die Gülle fließt in einen außenliegenden Behälter. Der Behälter hat einen Durchmesser von ca. 15 m und die Gülle wird in diesem Behälter über einige Monate gesammelt. Die Gülle wird dann als Düngemittel verwendet.

Bedingt durch die Lagerung bildet sich auf der Oberfläche eine feste Schicht aus, die die Probenahme erschwert. Die Schicht kann mittels eines Rührers (bereits vor Ort installiert) nach ca. 30 Minuten aufgebrochen werden, so dass die flüssige Gülle entnommen werden kann. Bild C.1 zeigt die Stelle der Probenahme.



Bild C.1 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 1 (Eisengen)

C.3.1.2 Probenahmestelle Nr. 2 – Neibsheim (Standort 2)

Der Hof in Neibsheim hat im Durchschnitt 450 bis 500 Schweine, entsprechend ist der außenliegende Gülle-Behälter größer dimensioniert als in Eisingen. Es handelt sich hier um einen Bio-Bauernhof.

Im Schweinestall befinden sich Güllekanäle, die in einen unterirdischen Zentralkanal münden. Vom Zentralkanal aus fließt die Gülle in den außenliegenden Behälter. Man kann am Zentralkanal durch ein Abdeckgitter am Boden die Proben entnehmen. Dadurch kann frische Gülle entnommen werden, die sich noch in flüssiger Form befindet, bevor sie in den Gülle-Behälter gelangt. Bild C.2 zeigt die Stelle der Probenahme in Neibsheim.



ONeibsheir

Eisingen

A

Karlsruhe



Bild C.2 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 2 (Neibsheim)

C.3.1.3 Probenahmestelle Nr. 3 – Hohenheim (Standort 3)

81

Die dritte Probenahmestelle befindet sich an der Versuchsstation der Universität Hohenheim "Unterer Lindenhof". Der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten des Unteren Lindenhofs, einer Außenstelle der Versuchsstation Agrarforschung, liegt auf der Nutztierhaltung und Tierzüchtung speziell von Rindern, Schweinen, Schafen und Kleintieren.

Die Anzahl an Tiere im "Unterer Lindenhof" ist gering (ca. 20) und die Gülle ist eine Mischung von Gülle von Sauen und Ferkeln. Außerdem wird die Güllegrube oft und intensiv gereinigt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Gülle verdünnt ist.

Bild C.2 zeigt die Probenahme in Hohenheim.



Bild C.3 (A) Standort und (B) Probenahme der Schweinegülle bei Probenahmestelle Nr. 3 (Hohenheim)

C.3.2 Charakterisierung der Gülle und Gärreste

Die Proben flüssiger Schweinegülle wurden im Juni 2020 von 2 verschiedenen Schweinezuchtbetrieben (Standort 1 und 2) in Baden-Württemberg entnommen. Die flüssige Gärrestprobe wurde an einem Standort (Standort 4) in Niedersachsen entnommen. Die wichtigsten Parameter im Hinblick auf die Zusammensetzung der Proben sind in Tab. C.1 dargestellt. Probenahmestelle 3 wurde final nicht berücksichtigt, es sollten nur die Proben von realen Mastbetrieben in die Untersuchung eingehen.







Bild C.4 (A) Probenahmestelle Standort 1, (B) Probenahme (C) Schweinestall

Eine ausführliche Charakterisierung der entnommenen Schweinegülle-Proben wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Die Analyse der gesamten suspendierten Feststoffe (TSS, engl. Total Suspended Solids) wurde nach der Standardmethode 2540-D [12] durchgeführt, nachdem die Gülle mit 0,45-µm-Membranfiltern gefiltert wurde.
- Die filtrierten Proben (0,45 µm) wurde für die folgenden Bestimmungen 1000-fach verdünnt: DOC (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff, engl. Dissolved Organic Carbon), TC (gesamter Kohlenstoff, engl. Total Carbon) und TN (gesamter Stickstoff, engl. Total Nitrogen). Die Messungen wurden mit dem Gerät "Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-L" durchgeführt.
- Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB), Ammonium-N (NH₄-N) und Nitrat-N wurden mit Küvettentests bestimmt (Hach, Germany).
- Ausgewählte Kationen wurden mittels ICP OES 5110 (Agilent Technologies) bestimmt, vor der Messung wurden die Proben mit Salpetersäure angesäuert.
- Anionen und niedermolekulare organische Säuren wurden mit IC (Ionenchromatographie) analysiert. Hierfür wurde das Gerät 790 Personal IC der Firma Metrohm mit der Trennsäule Metrosept A Supp 5-100/4.0 verwendet.

Der Feststoffgehalt (TSS) war im flüssigen Gärrest im Vergleich zu Schweinegülle 6- bis 10-mal höher. Der organische Teil der Feststoffe (VSS) lag bei den verschiedenen Proben jedoch in einem ähnlichen Bereich. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) wurde zur Quantifizierung der organischen Stoffe eingesetzt. Die CSB-Konzentration betrug 11 bis 12 g L⁻¹ für Schweinegülle, während der CSB im Gärrest nahezu doppelt so hoch war. Die NH₄⁺ -N -Konzentration in den Gülleproben war wie erwartet hoch. In Standort 1 betrug die NH₄⁺ -N Konzentration 5 g L⁻¹. Die Phosphatkonzentration lag in Gülle zwischen 300 und 400 mg L⁻¹. Die Phosphatkonzentration des Gärrests betrug 845 mg L⁻¹. Die höhere Phosphatkonzentration im Gärrest lässt sich dadurch erklären, dass das Phosphat hauptsächlich in den Feststoffen gebunden ist.



Parameter	Standort 1	Standort 2	Standort 3
Farameter	Schweinegülle	Schweinegülle	Gärrest
TSS [g L ⁻¹]	3	4.9	29.8
VSS [% of TSS]	83,3	78	67,8
CSB [g L ⁻¹]	11,3	11,8	19,5
NH4 ⁺ - N [g L ⁻¹]	4,4	2,9	1,84
Phosphat [mg L ⁻¹]	394	323	845
рН	7,8	7,8	7,8
DTC [g L ⁻¹]	4,9	4,3	3,9
DOC [g L ⁻¹]	3,3	3,0	1,8
DTN [g L ⁻¹]	3,0	2,0	1,5
Essigsäure *[mg L ⁻¹]	3637	2211	<100
K* [mg L ⁻¹]	1794	1698	2663

Tab. C.1 Eigenschaften von Schweinegülle und der Gärrest-Probe

*Nach 0,45 µm Filtration

C.3.3 Auslegung der MF- und NF-Membrananlage

C.3.3.1 Auslegung der MF-Membrananlage

Eigenschaften der MF-Membrananlage

Eine Laboranlage (Cross-Flow Betrieb) wurde zusammen mit der Firma Atec Automatisierungstechnik GmbH für die MF-Membranfiltration (Bild C.5) zur Festflüssig-Trennung von Schweinegülle ausgelegt und erworben. Die wichtigsten Eigenschaften des Cross-Flow Membransystem sind in Tab. C.2 zusammengestellt.

Tab. C.2	Eigenschaften	der MF-Filtrationsanlage
----------	---------------	--------------------------

Betriebsbedingun-	Überströmungsge-	Ziel-Flux (L/h m ²)	Arbeitsdruck	Filtrationsdauer
gen	schwindigkeit (m/s)		(bar)	(Wochen)
Werte	2 - 3	20-30	1	2 – 4

Die MF-Membrananlage besitzt zwei Membrangehäuse für Rohrmembranen (1 m x 25 mm) (B1). Verschiedene Behälter (Arbeitstank (B2), Rückspültank (B3) und Reinigungsmitteltank (B4)) sind ebenfalls in die Anlage integriert. Aus dem Feedtank (B2) (Fassungsvermögen von circa 130 L) wird die Gülle kontinuierlich mit einer Pumpe auf Betriebsdruck gebracht und gelangt in die zwei parallelgeschalteten Membrangehäuse/Membranmodule. Die Anlage ist mit verschiedenen Sensoren (z.B. Druck in Feed und Konzentrat, Feedfluss, Temperatur) ausgestattet.





Bild C.5 (A) Foto und (B) Fließbild der Membrananlage. (B1: Membran, B2: Arbeitstank, B3: Rückspültank, B4: Reinigungsmitteltank, LC: Füllstandkontrolle, TC: Temperatursensor, FC: Rotameter/Durch-flussmessung, PC: Drucksensor)

Betriebsweise der MF-Membrananlage (4. Ebene!)

Batch Betrieb mit Feed-/Arbeitstank B2

Der Arbeitstank (B2) wird mit der Gülle gefüllt. Nach der Membranfiltration (B1) verlässt das Permeat die Anlage kontinuierlich über den Rückspültank (B3) in Richtung Permeattank. Das Konzentrat in B1 (Filtrationstank) wird zu B2 (Feed/Arbeitstank) zurückgepumpt. Die Zusammensetzung der Lösungen in den Behältern B1 und B2 ist damit sehr ähnlich. Das Konzentrat bleibt in der Anlage. Nachdem die erforderliche Menge an Permeat produziert wurde, wird die Filtration automatisch oder manuell gestoppt und das Konzentrat aus der Anlage entleert.

Kontinuierlicher Betrieb mit Feed-/Arbeitstank B2

Die Membrananlage kann ebenso mit einem direkten Zulauf ohne Aufkonzentrierung arbeiten. Damit wird gleichzeitig Permeat und Konzentrat produziert. In diesem Fall bleibt das Ventil MV1.12 offen, um das Konzentrat von der Anlage abzuziehen. Für den kontinuierlichen Betrieb sind zusätzliche Tanks (ca. 1000 L) und ein kontinuierlicher Feed-Fluss notwendig. Diese zusätzlichen Tanks für den kontinuierlichen Betrieb sind in Bild C.5 rechts in "rot" dargestellt.

Keramische Membranen zur MF

Aufgrund der Eigenschaften der Gülle (Partikel führen zu einer Verblockung der Membranen) und der Erfahrungen der Arbeitsgruppe DVGW-WCT mit der Filtration von Hydrolysat-Lösungen aus dem von BMBF finanzierten Projekt "Autogenerative Two-Phase High Pressure Fermentation (AG-HiPreFer), Integrative Biogaserzeugung und Aufbereitung zur Einspeisung in Hochdruck-Erdgasnetze (Förderkennzeichen: 03EK3526B), wurden für die Filtrationsversuche keramische Membranen der Fa. Inopor mit 0,2 µm Porengröße (Bild C.6) erworben. Die Keramikmembranen wurden gegenüber den Polymermembranen aufgrund ihrer Robustheit gegen Partikelabrieb, ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Verschmutzung/Biofouling und Chemikalien und ihrer Langlebigkeit ausgewählt.

Flüssigschweinegülle wurde im Dauerbetrieb filtriert. Die Filtration wurde bei 2,2 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/s durchgeführt.





Bild C.6 (A) Keramische Membranmodule mit 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,2 μm und (B) keramische Membranmodule mit 19 und 7 Kanälen und einer Porengröße von 0,05 μm. Die Module sind jeweils 1 m lang.

C.3.3.2 Auslegung der NF-Membrananlage

Nach der MF wurde das Permeat als Feed-Volumen für die NF-Experimente verwendet, die mit Dead-End-Filtrationssystemen (Bild C.7) durchgeführt wurden. Die Eigenschaften von NF-Membranen sind in Tab. C.3 aufgeführt. Der Innendurchmesser der Membran betrug 14 cm und die effektive Membranfläche wurde mit 154 cm² in der Filtrationszelle berechnet. Die NF-Experimente wurden bei 6,5 bar (N₂-Gas, Air-Liquid) durchgeführt, da das System einen Druck von maximal 7 bar aushalten konnte. In ähnlicher Weise wurde die Durchlässigkeit von reinem Wasser (Merck Millipore, Darmstadt, Deutschland) Permeabilität (PWP) bei 6,5 bar Druck vor und nach jedem NF-Experiment gemessen. Jedes Experiment wurde zweimal wiederholt und die Temperatur wurde auf 25 °C gehalten.



Bild C.7 Dead-End-Filtrationssystemen



Membran	Hersteller	Material	MWCO [Da]	Permeabilität [L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]
NF270	DuPont	Polyamide	300	13,5
HC50	Nitto	Sulfonated polyethersulfone	1000	7,5
NTR7450	Nitto-Denko	Sulfonated polyethersulfone	2000-3000	9,2

Tab. C.3 Eigenschaften der verwendeten NF-Membranen

C.3.4 Vakuumverdampfungsprozess

Die VE-Experimente wurden mit einem Vakuumdestillationssystem im Labormaßstab (Heidolph, Deutschland) durchgeführt. Es bestand aus einem Dreihalskolben, einem Wasserkühler und einer Vakuumpumpe mit Druckregler. Der Kolben wurde zur Temperaturkontrolle in ein thermostatisches Wasserbad getaucht. Für den VE wurden 100 mL MF-Permeat verwendet. Der Test wurde bei einer Temperatur von 70 °C und einem relativen Druck von 100 mbar durchgeführt. Eine Rotationsgeschwindigkeit von 60 U/min wurde durchgehend beibehalten. Die Betriebsparameter wurden während des Versuchszeitraums konstant gehalten und wichen nicht wesentlich (± 10 %) von den festgelegten Werten ab. Das MF-Permeatkonzentrat und die Kondensatproben wurden nach 15 Minuten VE für weitere Analysen gesammelt.

C.3.5 AB-Messverfahren

Die Identifizierung und Quantifizierung der Antibiotika (AB) erfolgte mit LC-MS/MS (Liquid-Chromatographie-Massenspektometrie/Massenspektometrie). Bei Gülle handelt es sich um eine sehr komplexe Zusammensetzung, die für die Spurenstoff-Bestimmung besondere analytische Vorbehandlungen erfordert, um Interferenzen mit der Matrix (hier besonders DOC und TSS) zu verringern.

Parameter	Konzentration
Raffinose (DOC) (g L ⁻¹)	3,50 (1,5)
NH4CI (TN) (g L ⁻¹)	3,82 (1,0)
KCI (g L ⁻¹)	0,5
Ca(OH) ₂ (g L ⁻¹)	0,1
Na ₂ HPO ₄ (g L ⁻¹)	0,01
NaHCO ₃ (g L ⁻¹)	0,0084
AB	Konzentration
Sulfadiazine (µg L ⁻¹)	50
Sulfamethizole (µg L ⁻¹)	50
Sulfamethoxazole (µg L-1)	50
Tetracycline (µg L ⁻¹)	50
Oxytetracycline (µg L ⁻¹)	50

Tab C 4	Zusammensetzung	n der Modell-I ösung für Gülle	2
Tab. 0.4	Lusannienseizung	g der moden-Losung für Ound	

Für die Voruntersuchungen wurde eine Modell-Lösung für Gülle vorbereitet. Die Modell-Lösung bestand aus Raffinose (Modellsubstanz für die organischen Komponenten), verschiedenen Salzen (Tab. C.4) und aus der Literatur in Gülle nachgewiesenen ABs. In Tab. C.4 ist die Zusammensetzung der Modell-



gülle dargestellt. Mit Filtrationsreihen-Untersuchungen mittels MF-NF-Membranen wurde die Entfernung des DOC und der anorganischen Komponenten durch Vorbehandlung und die Durchlässigkeit der AB untersucht.

C.3.6 ARG-Messverfahren

Die Gesamt-DNA wurde aus jeder Probe mit dem DNeasy PowerSoil Pro Kit (Qiagen Sciences, Deutschland) nach den Anweisungen des Herstellers extrahiert. Die Qualität der DNA und ihre Konzentration wurden mit einem NanoDrop ND-1000 Spektrophotometer (Thermo Scientific, USA) bestimmt. Sowohl die DNA-Extraktion als auch die Messungen der ARG wurde extern beim RESISTOMAP Labor in Finnland durchgeführt.

Sowohl die Presenz als auch die Häufigkeit von Antibiotikaresistenzgenen (ARGs) und des 16S rRNA-Gens in jeder Probe wurden mit maßgeschneiderten Primersätzen in einer Hochdurchsatzmethode, dem SmartChip qPCR-System, analysiert. Als Nachweisgrenze wurde ein Schwellenwert von 27 Zyklen (CT) verwendet. Die qPCR-Zyklusbedingungen und die anfängliche Datenverarbeitung erfolgten wie zuvor beschrieben. Zur Berechnung der Δ CT-Werte wurde der mittlere CT von drei technischen Replikaten in jeder qPCR-Reaktion verwendet. Die 2^{- Δ CT}-Methode (wobei Δ CT = CT detektiertes Gen - CT 16S rRNA-Gen) wurde verwendet, um die relativen Häufigkeiten des detektierten Gens im Verhältnis zum 16S rRNA-Gen in jeder Probe zu berechnen.

C.3.7 Verwendete Anammox-Anlage

Für die Anammox-Experimente wurden vier Reaktoren im Labormaßstab mit einem Einzelvolumen von 2 Liter parallel betrieben. Die Reaktoren wurden mit einer Gummikappe luftdicht verschlossen und mit einem Rührwerk und einem Gasauslass versehen.



Bild C.8 Batch-Reaktor im Labormaßstab für Anammox-Experimente

Der Deckel, der Rührer und der Motor gehören zum AMPTS II-System (einer automatischen Batch-Fermentationsplattform, die ursprünglich für die Messung des Biomethanpotenzials entwickelt wurde), das zur Überwachung der Gasproduktion verwendet wurde. Die Reaktoren wurden in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur auf 36 °C eingestellt war, was der Prozesstemperatur an der Probenahmestelle für den Anammox-Schlamm (Kläranlage Bruchsal) entspricht und im optimalen Bereich für einen effizienten Anammox-Betrieb von 30 - 40 °C liegt. Gummistopfen in einer der zusätzlichen Öffnungen ermöglichten die Probenahme mit einer Spritze, und an einer anderen Öffnung wurden Leitfähigkeitssensoren installiert und luftdicht verschlossen. Der Versuchsaufbau ist in Bild C.8. dargestellt.





Die Leitfähigkeitssensoren wurden an Multiparametergeräte "Multi 3510 IDS" von WTW angeschlossen. Die Leitfähigkeitswerte wurden in regelmäßigen Abständen manuell notiert. Der Gasfluss (Stickstoff) wurde mit dem AMPTS II-System der Firma "bioprocess Control" aufgezeichnet. An kleinen Öffnungen der Reaktordeckel sind Gummischläuche angeschlossen, durch die das produzierte Gas zum Messgerät strömt. Das AMPTS-Gerät für Gasflussmessungen ist mit einzelnen Durchflusskappen mit einem Volumen von je 9 mL ausgestattet, die in Wasser getaucht werden. Wenn die Kappen mit dem definierten Gasvolumen gefüllt sind, werden sie aufgrund der Auftriebskraft angehoben und geben das gesammelte Gas frei. Ein an das System angeschlossener Computer registriert jede Öffnung der Durchflusskappen und berechnet das Gasvolumen unter Berücksichtigung des Umgebungsluftdrucks und der Temperatur. Die Reaktoren wurden mit unbehandelter Gülle und mit Permeat der MF betrieben und die Ergebnisse verglichen.

Jeder Reaktor wurde mit 400 mL Annamox Schlamm und entsprechenden Mengen an Gülle oder mit MF filtrierter Gülle befüllt. Für jedes Experiment wurden dem Inokulum 1,2 L Medium zugesetzt, was zu einem Gesamtvolumen von 1,6 l in jedem Reaktor führte. Die Biomassekonzentration in den Reaktoren wurde an die in den Anammox-Proben aus Bruchsal gemessene Konzentration angepasst und betrug bei allen Versuchen durchschnittlich 2,3 g L⁻¹ TSS.

Die Reaktoren wurden im Batch-Modus betrieben und die Dauer jedes einzelnen Experiments betrug 48 Stunden. Anschließend ließ man die Reaktoren 30 min ungerührt, damit sich die Biomasse absetzen konnte und Überstand entnommen werden konnte.

Die Anammox-Batch-Experimente wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluss von organischen Stoffen und Schwebstoffen aus der Gülle auf die Stickstoffentfernung mit Anammox-Biomasse zu bewerten. Daher wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Dazu wurden Verdünnungen von Rohgülle in die Reaktoren gegeben und der Anteil an Gülle wurde schrittweise erhöht, bis der Anammox-Prozess gehemmt wurde. Für Rohgülle wurden Verdünnungen von 1, 1,5, 4 und 8 % getestet (Tab. C.5). Da die Anwendung von 1 und 1,5 % Verdünnungen keinen negativen Einfluss zeigte, wurden für die nächsten Verdünnungen größere Schritte gewählt. Nach dem Versuch mit Rohgülle wurden die Reaktoren entleert und gereinigt. Anschließend wurden die Versuche mit MF-gefilterter Gülle und frischem Anammox-Schlamm durchgeführt. Bei den Versuchen mit Permeat wurden Verdünnungen von 1,5, 4 und 8 % angewendet (Tab. C.6).

Verdünnungen	NH₄⁺-N [mg/L]	NO2 ⁻ -N [mg/L]	Gesamter CSB [mg/L]	Gelöster CSB [mg/L]	TSS [mg/L]
1%	24	32	146	75	51
1.5%	38	49	216	111	73
4%	94	129	536	329	178
8%	163	221	957	499	309

Tab. C.5 Zusammensetzung der Verdünnungen von Rohgülle

Tab. C.6 Zusammensetzung der Verdünnungen von Rohgülle

Verdünnungen	NH₄⁺-N [mg/L]	NO ₂ ⁻ -N [mg/L]	Gesamter CSB* [mg/L]
1.5%	33	44	91
4%	85	111	341
8%	151	197	488

*Bei den Versuchen wurde die Gülleprobe mit MF filtriert (0,2 µm). Die Probe beinhaltet kaum ungelösten Stoffen (TSS < 0,2 mg/L) und deswegen wurde TSS nicht gemessen.



C.4 Ergebnisse und Diskussion

C.4.1 MF-Membranfiltration

Die Hauptziele der Vorbehandlung von Gülle und Gärrest durch keramische und polymere MF-Membranen waren die Trennung der festen von der flüssigen Phase, gefolgt von der Nährstoffrückgewinnung und der daraus resultierenden Volumenreduzierung.

Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte eine TSS-Verringerung von mehr als 98 %. Ein Bild der feststofffreien Gülle ist im Vergleich zur unbehandelten Gülle in Bild C.9 dargestellt.



Bild C.9 Unbehandelte Gülle (A) und 0,2 µm filtrierte partikelfreie Gülle (B)

Die Ergebnisse der Mikrofiltration zeigten einen Phosphatrückhalt von 82 % (Bild C.10). Wie oben bereits erwähnt, ist der überwiegende Anteil des Phosphors bei Schweinegülle im Feststoff gebunden. Dadurch lässt sich der Zusammenhang zwischen TSS- und Phosphatrückhalt erklären.

Die CSB-Reduktion durch die MF betrug ca. 80 %. Frühere Studien ergaben eine ähnliche CSB-Retention während der MF-Membranfiltration. Da die DOC-Retention durch die MF nur etwa 26 % betrug, geht der hohe Rückhalt organischer Stoffe im MF-Experiment hauptsächlich auf die Abtrennung von TSS zurück [13]. Ein DOC-Rückhalt von 15 bis 30 % wurde bereits in früheren Studien benannt [14].

Die DTN- und NH₄ ⁺-N-Retention betrug in diesen Untersuchungen 26 %. Literaturdaten zeigen eine große Streuung von 15 bis 66 % für die DTN-Retention durch MF-Membranen [15].

Die Filtration mit der keramischen Cross-Flow Membran zeigte eine schnelle Abnahme der Permeabilität während der ersten Stunde der Filtration. Die anfänglich sehr hohe Permeabilität von ca. 80 L m⁻²·h⁻¹ ¹ nahm nach ca. 1,5 Stunden um ca. 50 % ab, fiel auf ca. 30 L m⁻²·h⁻¹ und blieb nahezu konstant bis zum Ende des Versuchs. Der schnelle Rückgang in den ersten Stunden ist auf die Bestandteile der Gülle zurückzuführen. Die zu Beginn der Filtration noch freien Poren verblocken durch den hohen partikulären Anteil sehr schnell. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen der klassischen Filtrationstheorie.

Während des Betriebs der Membraneinheit nimmt der Permeatfluss bis zum Ende des zweiten Tages aufgrund der anfänglich erheblichen Verschmutzung der Membran zunächst ab. Ab dem dritten Tag stabilisiert er sich jedoch bei einem Permeatfluss von 30 L/hm². Wir können zeigen, dass die kontinuierliche Filtration von Schweinegülle durch keramische Mikrofiltrationsmembranen den partikulären CSB wirksam entfernen kann. Das Produkt ist eine partikelfreie mit Ammoniumstickstoff angereicherte Lösung, die einer Verwertung oder weiteren Behandlung zugeführt werden kann.





Bild C.10 (A) Rückhalt und (B) Permeatfluss und Druck während der kontinuierlichen 0,2 μm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)

C.4.2 MF-VE ARG-Entfernung

Für die ARG-Messungen wurde Rohgülle/MF-Feed, MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat und VE-Permeat der Probenahmestelle 1 ausgewählt. Hier wurden bei der Messung im Dezember 2022 insgesamt 79 ARG in der Gülleprobe identifiziert. In diesem Fall wurde ein Anstieg der Gesamtzahl der ARG nach einer Lagerung von 2 Jahren (ab 2020, siehe Abschnitt C.4.3.2) festgestellt. Bei der Analyse wurde festgestellt, dass die häufigsten ARGs in der Probe solche waren, die gegen Tetracyclin-Antibiotika resistent sind. An zweiter Stelle folgten die gegen Aminoglykoside resistenten Gene. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen einer früheren Studie überein [20]. Es wurde festgestellt, dass die Gesamtzahl der ARGs von 79 in der MF-Feed-/Gülleprobe auf 57 im MF-Permeat abnahm. Tab. C.7 liefert weitere Details dazu.

Eine weitere Analyse der VE-Proben ergab, dass nur 3 ARGs in geringen Konzentrationen im VE-Kondensat nachgewiesen wurden. Die Anzahl der in den Gülle-/Gärrestproben von BIORESTEC und ISAH identifizierten ARGs war ähnlich, wie in Tab. C.8 (Annex) dargestellt.

Probe	Gesamt- anzahl Gene	Aminogly- coside	ß Lactam	An- dere	Sulfo- namide	Tetra- cycline	MGE	Taxo- nomie	MDR	MLSB
MF_Feed	79	11	4	3	5	36	0	9	1	10
MF_Conc	79	11	4	3	5	36	0	9	1	10
MF_Perm	57	8	3	3	5	24	0	6	1	7
VE Konzent- rat	31	5	2	1	1	12	0	5	0	5
VE Konden- sat	3	0	0	0	0	1	0	2	0	0

 Tab. C.7
 Anzahl der nachgewiesenen ARGs (mit Zuordnung zur Antibiotikaklasse) in der Gülle der Probenahmestelle Ort 1 bei verschiedenen Behandlungsschritten

Bild C.11 zeigt die Daten der absoluten Konzentrationen von ARGs in Rohgülle und nach jedem Behandlungsschritt. Schweinemist war hoch angereichert mit ARGs, wobei die Gesamtkopienzahl von ARGs in MF-Feed/Gülle bei rund 10⁸ GC/100 µL lag. Mehr als 30 ARGs wurden identifiziert, wobei die absoluten Konzentrationen im Feed 10⁵ GC/100 µL überstiegen. Die hohen Konzentrationen von ARGs in der Gülle weisen auf eine signifikante Ausbreitung der Antibiotikaresistenzen hin. Die Tetracyclin-Resistenzgene waren am häufigsten vertreten (36 tet-Gene), gefolgt von 11 und 10 Aminoglykosid- und



MLSB-Resistenzgenen (Tab. C.7). Diese Ergebnisse stimmen mit unserer früheren Studie überein [20]. Die Ergebnisse waren auch ähnlich in den Gülle/ Gärrestproben von BIORESTEC und ISAH (Bild C.20, Annex).

Es wurde eine große Differenz in den ARG-Konzentrationen zwischen MF-Feed und MF-Permeat festgestellt, mit einer Reduktion enden Faktor 100 bis 10⁴-fach. Diese Reduktion ist auf die Wirksamkeit der MF bei der Entfernung von intrazellulären ARGs zurückzuführen, indem fast alle Bakterien eliminiert wurden (typischerweise 0,5-5,0 µm) [19]. Das MF-Permeat wurde jedoch weiter mit dem VE-Prozess behandelt, um etwaige verbleibende ARGs zu entfernen und Ammoniakwasser zu produzieren.

Im VE-Kondensat waren nur 3 Typen von ARGs vorhanden, mit einer durchschnittlichen absoluten Konzentration von 10⁴ GC/100 μ L. Darüber hinaus lagen 94% der ARGs unterhalb der Nachweisgrenze (100 GC/100 μ I) im VE-Permeat. Dies deutet darauf hin, dass der VE-Prozess in der Lage war, ARGs aus dem MF-Permeat um mehr als 99,99% zu entfernen.





AB group	gene	MF Feed	MF Conc	MF Perm	VE Conc	VE Cond
Taxonomic	Bacteroidetes					
	Firmicutes					
	Streptomyces_1					
	Fotorococci					
	Streptomyces 2					
	S. tvnhi			8.		
	A. baumannii					
	P. aeruginosa					
	Shigella					
	K. pneumoniae					
ulfonamide	sul1_1					
	sul2_1					
	sul2_2					
	sul1_2					
	sul1_3					_
MLSB	mphA			_		
	ermB_2					
	mphA_1					
	ermF					
	mofA 1					
	erm35					
	InuB 2					
	InuB 1					
	mefA					
Beta Lactam	blaOXY					
	blaSFO					
	blaOXA55					
	cfxA					
minoglycoside	str					
	aadA1					
	aadA2_3					
	strB					
	aadA_1				_	
	aadA_2					
	aadE					
	aadA2_1					
	addD ctrA	-				
	aac 2	-				
Other	nacEâ^t1 2					
other	gacEâ^†1 1					
	gacEâ^†1 3					
MDR	cefa gacelta					
Tetracycline	tetPA					
	tetD					
	tetM					
	tetM_2					
	tetM_1					
	tetG					
	tetL_2					
	tetG_1					
	tetH	-				
	tet1					
	totR			-		-
	tetW					
	tetX					
	tet36 2					
	tetA 2					
	tet36_1					
	tetQ					
	tetO_1					
	tetO_2					
	tetPB_1					
	tetA/B_1					
	tet32					
	tetJ					
	tetR_1					
	tetC_3					
	tetE	-				
	tet39	_				
	tetPB_2					
	tetS	-				
	tetC_1	-		-		
	tetC_2	-				
	tetM 4	-				
	tetl 1					
	tet28					
	totk	-				
	ICIN					

Bild C.11 Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 µl) in der Gülle der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen



C.4.3.1 NF AB-Entfernung

C.4.3 Nachbehandlung mit NF

Die Entfernung von Antibiotika und ARG stand im Mittelpunkt der Untersuchung der Nachbehandlung von MF-Permeaten.

Die quantitative Analyse von AB in Schweinegülle ist aufgrund der niedrigen Analytkonzentrationen und der komplexen fest/flüssig Matrix (hohe Konzentration an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen, siehe Tab. C.1) vergleichsweise aufwendig. Aus anderen Studien ist bekannt, dass veterinärmedizinische Antibiotika zur Bildung von Chelaten gegenüber organischen Substanzen und anorganischen Wasserinhaltstoffen neigen [16]. In unbehandelter Schweinegülle vom Standort 1 konnten SDZ, CTC, SMX und SMZ im Konzentrationsbereich von 1 - 4 μ g L⁻¹ bestimmt werden.

Die dichte NF270-Membran zeigte eine 100 % Entfernung für die untersuchten AB (Bild C.12). Ähnliche Ergebnisse wurden von Koyuncu et al. (2008) gezeigt [17], allerdings erfolgte bei diesen Untersuchungen die Filtration mit synthetischen Lösungen, die möglicherweise nicht das tatsächliche Verhalten von Gülle während der Filtration widerspiegelt. Die "offenen" HC50 und NTR7450 Membranen zeigten eine 100- und 90-prozentige Entfernung von SDZ und CTC. Dies kann durch das Donnan-sterische Porenmodell mit dielektrischem Ausschluss (DSPM-DE) für den Rückhalt geladener gelöster Stoffe erklärt werden. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen elektrostatischer Abstoßung und Hydrophobizität die Membrandichtheit überwog [18]. Eine geringere Retention von SMX und SMZ durch "offene" HC50- und NTR7450-Membranen kann durch deren poröse Struktur erklärt werden.



Bild C.12 Rückhalt von Antibiotika in filtrierter Gülle (Standort 1). Nanofiltration mit den Membranen NF270, HC50 und NTR7450

C.4.3.2 ARG-Entfernung

In den drei Proben von verschiedenen Standorten wurden bei den Messungen im Dezember 2020 (siehe Kommentar im Abschnitt C.4.2) neben den Antibiotika auch andere ARGs nachgewiesen. Insgesamt wurden 67 (Gülle, Standort 1), 63 (Gülle, Standort 2) und 50 (Gärrest, Standort 3,Bild C.13) verschiedenen ARG, die zu 8 verschiedenen AB-Gruppen gehörten, quantifiziert. Die Membran NF270 konnte mehr als 99 % der untersuchten ARG entfernen. Allerdings war der Rückhalt von spezifischen ARG niedriger als erwartet: 6 ARG aus Aminoglycosid-Antibiotika-Gruppe und 4 ARG aus Tetracyclin-Gruppen wurden jedoch durch NF270 lediglich zu 95 bis 99 % entfernt und wurden im Permeat nachgewiesen. Selbst wenn der Größenausschluss als der dominierende Mechanismus zur ARG-Entfernung durch NF-Membranen vermutet wird, zeigen die Ergebnisse, dass der Transport von ARG durch NF-Membranen noch nicht vollständig verstanden ist.

Bild C.14 stellt die absoluten ARGs-Konzentrationen für die drei untersuchten Proben dar. Schweinegülle- und Gärrestproben waren stark mit ARGs angereichert. Die Gesamtanzahl der ARG-Kopien war in der Schweinegülleprobe von Standort 2 am höchsten (1,15 × 10⁸ Kopien) und lag damit um zwei Größenordnungen höher als in den Proben von Standort 1 und 3. Die absoluten Konzentrationen von 37 ARGs lagen über 10⁵ Kopien pro 100 µL. Die absoluten ARG-Konzentrationen in den Rohgülle- und Gärrestproben spiegeln die tatsächlichen ARG-Kopienzahlen pro 100 µl wider. Die erhöhte Konzentration von ARGs in allen Proben zeigt die erhebliche Verbreitung des Antibiotikaresistenzreservoirs an den Probenahmestellen einschließlich der Anreicherung von bis zu 38 tet-Genen an einer einzigen Stelle, gefolgt von 11 bzw. 10 Aminoglykosid- und MLSB-Resistenzgenen.

In einer früheren Studie wurde berichtet, dass eine Mikrofiltration die ARGs nur bis zu einem gewissen Grad abtrennt [19], insbesondere intrazelluläre ARGs, indem fast alle Bakterien (typischerweise 0,5-5,0 μ m) entfernt wurden, aber der absolute Konzentrationsunterschied zwischen dem Feed und dem Permeat blieb nach MF kaum verändert. Daher wurden die MF-Permeate direkt durch die NF-Membran gefiltert, um die Wahrscheinlichkeit einer Verfälschung der Ergebnisse durch Querkontamination zu minimieren.



Bild C.13 Gesamtzahl von gemessenen ARG in unbehandelter Gülle und Permeat aus der Nanofiltration (NF270). S1: Standort 1; S2: Standort 2; S3: Standort 3 (gemessen im Dezember 2020

Abgesehen von den hochkonzentrierten Aminoglykosid-Resistenzgenen (Bild C.14, Zone A) wiesen alle anderen mit ARG angereicherten Zonen (Bild C.14, Zone B bis F) nach dem MF-NF-Verfahren LRVs (Logarithmische Retentionswerte) von 3 (99,9 %) bis zu 5 (99,999 %) auf (Bild C.15, Zone B bis F). Ein LRV $\leq 2 (\leq 99 \%)$ wurde in den Zonen I, II und III von Bild C.13 festgestellt, wo die anfänglichen absoluten ARG-Konzentrationen $\leq 10^3$ Kopien pro 100 µL waren (Bild C.14, Zone I, II und III). Die ARG-Entfernung mit Hilfe von Nanofiltrationsmembranen scheint damit direkt proportional zu der Anfangskonzentration der ARGs in der Probe.



-≥10⁷

-≥10⁶

-≥10⁵

-≥10³

≥10²

ND





Bild C.14 Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 µl), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen in jeder Probenahmestelle (gemessen im Dezember 2020). Die Zonen (A), (B) und (D) sind an allen Probenahmestellen angereichert; (C), (E) und (F) sind





Bild C.15 Logarithmischer Retentionswert (LRV) der einzelnen ARGs von Schweinegülle- und Gärrestproben der Probenahmestellen 1, 2 und 3 (gemessen im Dezember 2020). Die Zonen (A), (B) und (D) waren in den Rohproben aller Probenahmestellen angereichert; (C), (E) und (F) waren in den Rohproben der Probenahmestellen 1 und 2 angereichert, nicht aber in der Gärrest-Rohprobe der Probenahmestellen 3; die Zonen I, II und III bezeichneten die absoluten ARG Kopienzahlen ≤ 10³/100 µL in den Rohproben aller Probenahmestellen



C.4.4 Bakterien-Entfernung

In diesem Abschnitt wird die Präsenz von bakteriellen/taxonomischen ARGs in der Rohgülle sowie im entsprechenden MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat und VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 analysiert. Bild C.16 zeigt die Anwesenheit von Bakterien wie Enterococcus, Streptomyces, Pneumoniae und anderen durch die Detektion ihrer entsprechenden ARGs in der Rohgülle.

Insgesamt wurden 9 taxonomische ARGs in der Rohgülle gefunden, von denen 6 auch im MF-Permeat nachgewiesen wurden. Die Konzentrationen im Permeat waren jedoch deutlich geringer als im Feed, möglicherweise aufgrund der Permeation von extrazellulären ARGs, was die Theorie der bakteriellen Retention durch MF-Filtration unterstützt.

Die Konzentration von Bacteridetes- und Firmicutes-ARGs war hoch, mit 10⁸ Genkopien (GC)/100 μ L in der Rohgülle. Zusätzlich wurden Streptomyces- und Enterococci-ARGs im Bereich von 10⁶ bis 10⁷ GC/100 μ L gefunden, was auf eine hohe Konzentration dieser Bakteriengemeinschaften in der Rohgülle hinweist. Die Verwendung der MF-Filtration reduzierte die Konzentrationen jedoch signifikant um das 10³- bis 10⁴-fache und zeigte damit die Wirksamkeit von MF auf bakterielle Gene und die Entfernung von Bakterien insgesamt.

Schließlich wurden 5 taxonomische ARGs im VE-Konzentrat und 2 im endgültigen VE-Kondensatprodukt gefunden, beide bei einer vergleichsweise niedrigen Konzentration von 10³ GC/100µL. Diese Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit weiterer Behandlungsprozesse zur Reduzierung der Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse die Bedeutung wirksamer Filtrations- und Behandlungsprozesse zur Minderung der mit Gülle verbundenen Risiken, insbesondere hinsichtlich der Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien.



Bild C.16 Bakterielle/taxonomische ARGs in Rohgülle (MF-Feed), MF-Konzentrat, MF-Permeat, VE-Konzentrat, VE-Kondensat der Probenahmestelle Ort 1 (gemessen im Dezember 2022)

C.4.5 Anammox-Verfahren

Die Versuche zum Ammoniumabbau durch Anammox zeigten, dass der Prozess sowohl mit Verdünnungen von Permeat als auch von unbehandelter Gülle betrieben werden kann. Für Verdünnungen der beiden Medien von bis zu 4% (Anteil Gülle) konnte mehr als 75% des Ammoniumgehalts abgebaut werden. Dabei wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Betrieb mit unbehandelter Gülle



und dem Betrieb mit Permeat festgestellt (Bild C. 17). Bei beiden Medien führte eine 8-prozentige Verdünnung zur Inhibierung des Prozesses (Bild C.18). Es konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich die gelöste CSB-Fraktion für die Inhibierung der Bakterien verantwortlich war und die Feststofffraktion keinen wesentlichen Einfluss hatte. Als Obergrenze für den Batchbetrieb von Anammox-Reaktoren mit Gülle bzw. Permeat konnte im Rahmen der Experimente eine Konzentration von 341 bis 488 mg/L gelöstem CSB festgestellt werden.



Bild C. 17 NH₄-N- und NO₂-N-Entfernung nach 48 Stunden aus (A) verdünnter Rohgülle von Probenahmestelle 1 und (B) verdünntem MF Permeat

Die Kombination von MF und Anammox als Fest-Flüssig-Trennung und Ammoniumreduktion kann als eine Möglichkeit der Stickstoffentfernung aus Gülle eingesetzt werden. Für die praktische Umsetzung sind noch weitere Zwischenschritte nötig, um den CSB-Gehalt der Gülle weiter zu reduzieren und um das Ammonium teilweise zu Nitrit zu oxidieren. Der Gesamtprozess zeigt großes Potential zur Volumenreduktion, Separierung von Nährstoffen für eine bedarfsgerechten Düngung und zur Verhinderung des Eintrags von Nitrat und Stickoxiden in die aquatische Umwelt auf.



Bild C.18 Normierte NH4-N-Konzentrationen (c/c0) aus (A) verdünnter Rohgülle von Probenahmestelle 1 und (B) verdünntem MF Permeat

C.4.6 Zusammenfassung des gesamten Prozessablaufs

Das MF-System konzentrierte über 80% des Phosphors in einem kleineren Volumen, was 40% des ursprünglichen Feedvolumens entspricht. Es arbeitete kontinuierlich mit einer stabilen Flussrate von 30



L h⁻¹m⁻², trennte über 98% der suspendierten Feststoffe und behielt über 90% des Gesamtphosphors zurück (Bild C.19). Das NF-System behielt 50-70% an Kalium und Stickstoff in einem kleineren Konzentratvolumen zurück. Die MF-NF-Behandlung produzierte ein partikelfreies Endproduktwasser, das 30% des ursprünglichen Feedvolumens ausmachte. Die Vakuumverdampfung des MF-Permeats (5 Minuten) führte zu einer Kondensatkonzentration von 31 g L⁻¹ NH₄+-N, die 12-mal höher war als die anfängliche Konzentration (Bild C.21, Annex).

Die MF-Filtration von Rohgülle, gefolgt von der Vakuumverdampfung des Permeats erscheint als ein geeignetes Verfahren zur Wiedergewinnung von Nährstoffen und zur Herstellung von sauberem und konzentriertem Ammoniakwasser. Der Mikrofiltrations-Nanofiltrationsprozess entfernte effektiv verschiedene ARGs und 16S-rRNA-Gene mit Log-Retentionswerten von 3 bis 5. Die Größenausschlussund elektrostatische Abstoßung waren die Hauptmechanismen zur Entfernung von ARGs durch die Nanofiltrationsmembran NF270. Die ARG-Entfernung war proportional zur Anfangskonzentration in den Rohgülle- und Gärrestproben [20].



Bild C.19 Zusammenfassung (A) der Phosphorrückhaltung durch eine keramische MF, (B) der Stickstoffrückhaltung durch die Kombination MF-VE und MF-NF und (C) der Entfernung antimikrobieller Verunreinigungen durch MF-NF-Behandlungsverfahren

C.5 Schlussfolgerung

Im Folgenden werden die wichtigsten Punkte der Studie aufgeführt:

 Schweinegülle und Gärreste-Proben unterscheiden sich deutlich in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung. Der Gärrest hat einen höheren Feststoffgehalt und einen höheren chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) im Vergleich zur Schweinegülle, während der organische Feststoffanteil (VSS) in einem ähnlichen Bereich für beide liegt. Die NH₄⁺ -N-Konzentration in den Gülleproben war wie erwartet relativ hoch, und die Phosphatkonzentration in den Gärresten war

signifikant höher als in der Gülle, wahrscheinlich aufgrund der Bindung von Phosphat in Feststoffen.

- Keramische und polymere MF-Membranen zur Vorbehandlung von Gülle und Gärresten können die feste von der flüssigen Fraktion effektiv trennen, was zu einer Nährstoffrückgewinnung und Volumenreduzierung führt. Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte eine Reduktion von über 98% des Gesamtfeststoffgehalts (TSS), 82% Phosphatrückhaltung und 80% COD-Reduktion.
- Die Permeabilität der keramischen Cross-Flow-Membran nimmt aufgrund des hohen Feststoffgehalts während der ersten Stunde der Filtration rapide ab, stabilisiert sich jedoch nach dem dritten Betriebstag bei einer Permeabilität von 30 L / h m².
- Die Kombination aus MF- und VE war äußerst effektiv bei der Entfernung von ARGs aus Schweinegülle, wobei eine Reduktion der ARG-Konzentrationen zwischen MF-Feed/Gülle und MF-Permeat um das 100- bis 10⁴-fache beobachtet wurde und durch das VE-Verfahren mehr als 99,99% der ARGs entfernt werden konnten.
- Die Ergebnisse deuten auch darauf hin, dass die MF-Filtration die Konzentration bakterieller Gene und Bakterien deutlich reduzieren kann. Zusätzliche Behandlungsprozesse sind erforderlich, um das Vorhandensein von taxonomischen ARGs im Endprodukt weiter zu reduzieren.
- Die Verwendung von NF270-Membranen zeigte eine 100 %ige Entfernung der untersuchten Antibiotika, während "offene" HC50- und NTR7450-Membranen eine 100 %ige bzw. 90 %ige Entfernung von SDZ und CTC aufwiesen, die auf das Donnan-Steric-Pore-Modell mit dielektrischer Ausschlusswirkung zurückzuführen sind.
- Die Anwesenheit verschiedener Antibiotikaresistenzgene (ARGs) in Proben von Schweinegülle und -verdauungsresten von verschiedenen Standorten weist auf eine weite Ausbreitung des Antibiotikareservoirs an den Entnahmestellen hin. Während Nanofiltrationsmembranen in der Lage waren, mehr als 99% der untersuchten ARGs zu entfernen, war der Rückhalt spezifischer ARGs aus bestimmten Antibiotikagruppen wie Aminoglykosiden und Tetracyclinen geringer als erwartet.
- Die absoluten Konzentrationen von 37 ARGs lagen in Schweinegülle und -Gärresten über 10⁵ Genkopien pro 100 µL, wobei die Gesamtzahl der ARG-Kopien in der Schweinegülleprobe von Standort 2 am höchsten war. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Entfernung von ARGs mit Nanofiltrationsmembranen direkt proportional zur Anfangskonzentration der ARGs in der Probe ist. Die alleinige Verwendung von Mikrofiltration reicht nicht aus, um ARGs zu trennen, und die Permeate wurden anschließend durch NF-Membranen gefiltert, um die Möglichkeit von Kreuzkontaminationen zu minimieren.
- Die Kombination aus MF und Anammox hat sich als vielversprechende Möglichkeit zur Stickstoffentfernung aus Gülle erwiesen, mit der Fähigkeit, mehr als 75% des Ammoniumgehalts sowohl aus verdünntem Permeat als auch aus unbehandelter flüssiger Gülle zu entfernen. Bei erhöhten CSB-Gehalten kam es allerdings zu einer deutlichen Minderung des Ammoniumumsatzes bei nur leicht gesunkenem Nitritumsatz. Für die Batch-Operationen wurde diese Minderung des Ammoniumumsatzes zwischen den Ansätzen mit 341 mg/L gelöstem CSB (4% Gülle/Permeat) und 488 mg/L gelöstem CSB (8% Gülle/Permeat) beobachtet. Dies weist auf die Notwendigkeit hin, weitere Zwischenschritte zur CSB-Minderung für die praktische Umsetzung zu untersuchen. Der Gesamtprozess hat das Potenzial, das Volumen zu reduzieren, Nährstoffe für die Düngung zu trennen und den Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Umwelt zu verhindern.



Tab. C.8 Anzahl der nachgewiesenen ARGs in den Proben von BIORESTEC und ISA	١H
---	----

Probenkenn- zeichnung	Gesamt- anzahl Gene	Amino- glyco- side	ß Lactam	Andere	Sulfo- na- mide	Tetra- cycline	MGE	Taxo- nomie	MDR	MLSB
P1_ZHT	76	11	4	3	5	34	0	9	1	9
P10_Anaeii	72	10	5	3	5	30	0	8	1	10
P5_Aebh	73	9	5	3	5	32	0	8	1	10
Pb_Aeii	67	9	5	3	5	28	0	7	1	9
P8_Anaebh	73	10	4	3	5	32	0	9	1	9
P7_AeS	71	10	3	3	5	32	0	7	1	10
P4_Stb	72	10	4	3	5	32	0	8	1	9
P11_Sr	66	11	3	3	5	26	0	7	1	10
P2_AHT	61	9	2	3	5	25	0	6	1	10
P3_Gr	77	11	4	3	5	35	0	9	1	9
P9_AnaeS	73	10	3	3	5	33	0	8	1	10
Re_Food_Input	64	10	2	3	5	24	0	9	1	10
Re_Food_Camm	62	10	3	3	5	22	0	8	1	10

Tab. C.9 Codenummer der Proben von BIORESTEC und ISAH

Proben-	Kennziffer in
kennzeichnung	Excel
P1_ZHT	1A
P10_Anaeii	2A
P5_Aebh	3A
Pb_Aeii	4A
P8_Anaebh	5A
P7_AeS	6A
P4_Stb	7A
P11_Sr	8A
P2_AHT	9A
P3_Gr	10A
P9_AnaeS	11A
Re_Food_Input	12A
Re_Food_Camm	13A





			24	2.4			C 1	7.			101		124	1.24
AB group	gene	IA	ZA	3A	4A	5A	ьА	7A	8A	9A	IUA	11A	1ZA	13A
Taxonomic	Bacteroidetes													
	Firmicutes													
	Streptomyces_1	1												
	Y. enterocolitica													
	Enterococci													
	Strentomyces	5												
	S. tunhi													
	S. typin													
	A. baumannii	-												
	P. aeruginosa													_
	Shigella													
	K. pneumoniae													
Sulfonamide	sul1_1													
	sul2_1													
	sul2_2													
	sul1_2													
	SUII_2													_
	sull_3	-											_	
MLSB	mpnA													
	ermB_2													
	mphA_1													
	ermF													
	InuB													
	mefA 1													
	erm35													
	InuB 2													
	InuB_1													
	111UB_1													
-	merA													
Beta Lactam	DIAOXY	-												
	blaSFO	-											_	
	blaOXA55													
	cfxA													
Aminoglycoside	str													
	aadA1													
	aadA2_3													
	strB													
	aadA_1													
	aadA_2													
	aadE													
	aadA2_1													
	a ad D													
	strA													
	aacC2													
Other	gacEâ^+1 2													
	gacEâ^+1 1													
	gacEâ^+1 3													
MDR	cefa gacelta													
Tetracycline	tetPA													
	tetD												_	
	tetM													
	tetM 2													
	totM 1													
	tettin_1													
	tetG													
	tetL_2													
	tetG_1		_				_	_						_
	tetH										_			
	tetT													
	tet44													
	tetR													
	tetW													
	tetX													
	tet36_2													
	tetA_2													
	tet36_1													
	tetQ													
	tetO 1													
	tetO 2													
	tetPB 1													
	tetA/B 1													
	tet32													
	teti													
	tetR 1													
	tetC 3													
	tetE													
1.E+02	tot20													
1 E+03	12139													
1.1.105	LELPB_2													
1.E+04	tets													
1 E+05	tetC_1				1000									
1.1.705	tetC_2													
1.E+06	tetV													
1 E+07	tetM_4													
1.1.407	tetl_1													
1.E+08	tet38													
-	tetK													

Bild C.20 Profil der absoluten ARG-Konzentration (GC pro 100 μl), Resistenz gegen verschiedene Antibiotikagruppen in die Proben von ISAH und BIORESTEC (gemessen im Dezember 2022)





Bild C.21 Schematische Darstellung des gesamten Prozessablaufs



C.7 Literatur

[1] Haneklaus, S.; Schick, J.; Kratz, S.; Rückamp, D.; Schnug, E. Variable rate application of manure— Gain or pain, Landbauforschung. Applied Agriculture For Research (2016), 66, 11–20

[2] P. Giola, B. Basso, G. Pruneddu, F. Giunta, J.W. Jones, Impact of manure and slurry applications on soil nitrate in a maize–triticale rotation: Field study and long term simulation analysis, European Journal of Agronomy, 38 (2012) 43-53.

[3] K. Wick, C. Heumesser, E. Schmid, Groundwater nitrate contamination: factors and indicators, Journal of environmental management, 111 (2012) 178-186.

[4] S.O. Petersen, S. Sommer, F. Béline, C. Burton, J. Dach, J.-Y. Dourmad, A. Leip, T. Misselbrook, F. Nicholson, H. Poulsen, Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective, Livestock science, 112 (2007) 180-191.

[5] C. Ledda, A. Schievano, S. Salati, F. Adani, Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: A case study, Water Research, 47 (2013) 6157-6166.

[6] L. Clarisse, C. Clerbaux, F. Dentener, D. Hurtmans, P.-F. Coheur, Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations, Nature Geoscience, 2 (2009) 479-483.

[7] T.P. Van Boeckel, C. Brower, M. Gilbert, B.T. Grenfell, S.A. Levin, T.P. Robinson, A. Teillant, R. Laxminarayan, Global trends in antimicrobial use in food animals, Proceedings of the National Academy of Sciences, 112 (2015) 5649-5654.

[8] X. Ji, Q. Shen, F. Liu, J. Ma, G. Xu, Y. Wang, M. Wu, Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China, Journal of Hazardous Materials, 235 (2012) 178-185.

[9] B. Riaño, B. Molinuevo, M. García-González, Potential for methane production from anaerobic codigestion of swine manure with winery wastewater, Bioresource technology, 102 (2011) 4131-4136.

[10] M. Gerardo, M. Zacharof, R. Lovitt, Strategies for the recovery of nutrients and metals from anaerobically digested dairy farm sludge using cross-flow microfiltration, Water research, 47 (2013) 4833-4842.

[11] L. Masse, D. Massé, Y. Pellerin, The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review, Biosystems engineering, 98 (2007) 371-380.

[12] W. APHA AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater 20th edition, American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment Federation, Washington, DC, (1998).

[13] M. Zielińska, A. Cydzik-Kwiatkowska, K. Bułkowska, K. Bernat, I. Wojnowska-Baryła, Treatment of bisphenol A-containing effluents from aerobic granular sludge reactors with the use of microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes, Water, Air, & Soil Pollution, 228 (2017) 1-9.

[14] X. Zhang, L. Fan, F.A. Roddick, Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from Microcystis aeruginosa on the fouling of a ceramic microfiltration membrane, Journal of Membrane Science, 425 (2013) 23-29.

[15] P. Bhattacharya, A. Roy, S. Sarkar, S. Ghosh, S. Majumdar, S. Chakraborty, S. Mandal, A. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery, Water Resources and Industry, 3 (2013) 48-62.

[16] M.E. Dasenaki, N.S. Thomaidis, Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography–tandem mass spectrometry, Analytica Chimica Acta, 880 (2015) 103-121.

[17] I. Koyuncu, O.A. Arikan, M.R. Wiesner, C. Rice, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, Journal of membrane science, 309 (2008) 94-101.

[18] R. Wang, S. Lin, Pore model for nanofiltration: History, theoretical framework, key predictions, limitations, and prospects, Journal of Membrane Science, (2020) 118809.



[19] M. Gros, E. Marti, J.L. Balcázar, M. Boy-Roura, A. Busquets, J. Colon, A. Sanchez-Melsio, I. Lekunberri, C.M. Borrego, S. Ponsá, Fate of pharmaceuticals and antibiotic resistance genes in a full-scale on-farm livestock waste treatment plant, Journal of hazardous materials, 378 (2019) 120716.

[20] P. Samanta, H. Horn, F. Saravia, Removal of diverse and abundant ARGs by MF-NF process from pig manure and digestate, Membranes, 12 (2022) 661.

C.8 Veröffentlichungen

Konferenzen:

- 1) *P. Samanta, M. D. Illiyyin, F. Saravia, H. Horn;* Network Young Membraines (NYM); DOC and AB removal from pig manure by NF to produce ammonium enriched liquid; 2020; Oral presentation.
- 2) *P. Samanta, F. Saravia, H. Horn;* International Conference on Membranes (ICOM); Removal of organic matter and ABs during membrane filtration of pig manure; 2020; Poster presentation.
- 3) *P. Samanta, F. Saravia, H. Horn;* IBBK Fachgruppe Biogas GmbH Internationale Konferenz "Fortschritt Gülle und Gärrest 2020"; Membranfiltration von Schweinegülle im Pilotmaßstab: Herstellung einer partikelfreien mit Ammonium angereicherten Lösung; 2020; Oral presentation.
- 4) *P. Samanta, F. Saravia, H. Horn;* Network Young Membraines (NYM); ARG removal by NF from pig manure and digestate; 2021; Poster presentation.
- 5) *P. Samanta, F. Saravia, H. Horn;* Euromembrane; Removal of diverse and abundant ARGs by NF from pig manure and biogas digestate of Germany; 2021; Poster presentation.

Artikel:

- Samanta, P., (2022) Pig manure treatment by membrane filtration. Band 87, Schriftenreihe Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie, Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut f
 ür Technologie, Karlsruhe. https://doi: 10.5445/IR/1000149428
- Samanta, P., Horn, H., Saravia, F. (2022) Impact of Livestock Farming on Nitrogen Pollution and the Corresponding Energy Demand for Zero Liquid Discharge. *Water* 14 (8), 1278. https://doi.org/10.3390/w14081278
- Samanta, P., Schönettin, H.M., Horn, H. and Saravia, F. (2022) MF–NF treatment train for pig manure: nutrient recovery and reuse of product water. *Membranes* 12 (2), 165. https://doi.org/10.3390/membranes12020165
- 4) Samanta, P., Harald, H. and Saravia, F. (2022) Removal of diverse and abundant ARGs by MF-NF process from pig manure and digestate. *Membranes* 12 (7), 661. https://doi.org/10.3390/membranes12070661
- 5) Samanta, P., Saravia, F., Borowska, E., Horn, H., 2021. Zweistufige Aufreinigung von Schweinegülle und Gärresten mit Membranverfahren. Energie | Wasser-Praxis, 6/7, 49-53.